

METHOD FOR MANUFACTURING ANODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY ELECTRIC CELL

Publication number: KR20010081180

Publication date: 2001-08-29

Inventor: KIM SU JU (KR); KWON HO JIN (KR); PARK DONG GON (KR)

Applicant: SAMSUNG SDI CO LTD (KR)

Classification:

- International: **H01M4/36; H01M4/36; (IPC1-7): H01M4/36**

- European:

Application number: KR200000006293 20000210

Priority number(s): KR200000006293 20000210

Report a data error here

Abstract of KR20010081180

PURPOSE: An active material for an anode of a secondary lithium electric cell is provided to prevent oxidation of manganese ions and to improve electrochemical properties of the electric cell.

CONSTITUTION: An active material for an anode of a secondary lithium electric cell is manufactured by mixing lithium salt and manganese salt, and then having the mixture of the lithium salt and the manganese salt go through a thermal treatment under the reducing gas. Here, the thermal treatment is carried out at 600-900 deg.C for 3 through 48 hours. The reducing gas is preferably CO gas. Also, the mixing ratio of the lithium salt and the manganese salt is 1.3-2.3 to 2.0. The reducing gas can be the mixed gas of CO and non-active gas, wherein the concentration of CO gas against the non-active gas is 10ppm to 10%.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. 7
H01M 4/36

(11) 공개번호 특2001- 0081180
(43) 공개일자 2001년08월29일

(21) 출원번호 10- 2000- 0006293
(22) 출원일자 2000년02월10일

(71) 출원인 삼성에스디아이 주식회사
김순택
경기 수원시 팔달구 신동 575번지

(72) 발명자 권호진
충청남도 천안시 성성동 산24번지
박동곤
서울특별시 용산구 청파동2가 숙명여자대학교
김수주
서울특별시 용산구 청파동2가 숙명여자대학교

(74) 대리인 유미특허법인(대표변리사 김원호 송만호)
이상헌

심사청구 : 있음

(54) 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법

요약

본 발명은 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법에 관한 것으로서, 리튬염과 망간염을 혼합하고, 상기 혼합물을 환원성 가스 하에서 열처리하는 단계를 포함한다. 이 방법은 LiMnO_2 를 제조하는 과정에서, Mn이 4가로 쉽게 산화됨에 따라 그 구조를 유지하지 못하는 문제점을 해결할 수 있다.

대표도
도 1

색인어
이산화탄소, 환원성분위기, LiMnO_2 , 양극활물질, 리튬이차전지

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1 내지 2의 방법으로 제조된 활물질의 X- 선 회절 패턴을 나타낸 그래프.

도 2는 본 발명의 실시예 1 및 2의 방법으로 제조된 활물질의 X- 선 회절 패턴을 나타낸 그래프.

도 3은 본 발명의 실시예 3 내지 5에 따라 제조된 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 X- 선 회절 패턴을 나타낸 그래프.

도 4는 본 발명의 실시예 6 내지 8에 따라 제조된 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 X- 선 회절 패턴을 나타낸 그래프.

도 5a 및 도 5b는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 SEM 사진.

도 6a 및 6b는 본 발명의 다른 실시예에 따라 제조된 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 SEM 사진.

도 7a 및 7b는 종래 사용되던 LiMn_2O_4 양극 활물질의 SEM 사진.

도 8은 본 발명의 실시예 6 및 비교예 1의 활물질을 이용하여 제조된 리튬 이차 전지의 충방전 특성을 나타낸 그래프.

도 9는 본 발명의 실시예 6 및 비교예 3의 활물질을 이용하여 제조된 리튬 이차 전지의 충방전 특성을 나타낸 그래프.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

[산업상 이용 분야]

본 발명은 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법에 관한 것으로서, 상세하게는 전기화학적 특성이 우수한 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법에 관한 것이다.

[종래 기술]

리튬 이차 전지는 가역적으로 리튬 이온의 삽입 및 탈리가 가능한 물질을 양극 및 음극으로 사용하고, 상기 양극과 음극 사이에 유기 전해액 또는 폴리머 전해액을 충전시켜 제조하며, 리튬 이온이 양극 및 음극에서 삽입/탈리될 때의 산화, 환원 반응에 의하여 전기 에너지를 생성한다.

리튬 이차 전지의 음극 활물질로는 리튬 금속을 사용하였으나, 리튬 금속을 사용할 경우 덴드라이트(dendrite)의 형성으로 인한 전지 단락에 의해 폭발 위험성이 있어서 리튬 금속 대신 비정질 탄소 또는 결정질 탄소 등의 탄소계 물질로 대체되어 가고 있다.

양극 활물질로는 칼코게나이드(chalcogenide) 화합물이 사용되고 있으며, 그 예로 LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$), LiMnO_2 등의 복합 금속 산화물들이 연구되고 있다. 상기 양극 활물질 중 LiNiO_2 는 가장 값이 싸며, 가장 높은 방전 용량의 전지 특성을 나타내고 있으나 합성하기가 어려운 단점을 안고 있다. LiCoO_2 는 양호한 전기 전도도와 높은 전지 전압 그리고 우수한 전극 특성을 보이며, 현재 Sony사 등에서 상업화되어 시판되고 있는 대표적인 양극 활물질이나, 가격이 비싸다는 단점이 있고, 고율 충방전시 안정성이 작은 문제가 있다. LiMn_2O_4 , LiMnO_2 등의 Mn 계 양극 활물질은 합성하기도 쉽고, 값이 비교적 싸며, 환경에 대한 오염도 적은 장점이 있다. 이러한 Mn계 활물질은 용량이 작은 단점이 있으나, 전지 시스템의 안정성, Mn의 환경 친화성등으로 인하여 전기 자동차, 전기 자동차(electric vehicle)의 전력원으로 차세대 대형 전지에서 가장 유망한 양극 활물질 재료로 부각되고 있다.

망간 계열의 양극 활물질 중 LiMnO_2 (space G:Pmmm)는 다양한 방법으로 제조되고 있다. 그 방법 중 한 방법은 리튬의 산화물(Li_2O)과 탄산염(Li_2CO_3), 또는 수산화물(LiOH)을 망간의 산화물(MnO_2 , Mn_2O_3)과 반응시키는 방법이고, 또 다른 방법으로는 먼저 LiMn_2O_4 , $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 등의 전구체를 만들고 이를 리튬 화합물과 고상 반응시켜 합성할 수 있다. 고상 반응이란 고체 상태의 원료 분말을 혼합한 후 소성하고 불밀하는 공정을 수 차례 반복하여 목적하는 화합물을 제조하는 방법이다.

이러한 방법으로 제조된 LiMnO_2 는 산화되기가 쉬어, 산화수가 +3에서 +4로 변화됨에 따라, 그 구조를 유지하지 못하는 문제점이 있었다. 따라서, LiMnO_2 의 정확한 결정 구조를 얻는데 문제점이 있다. 이러한 문제점을 방지하기 위하여, 수소나 탄소 같은 환원제를 사용하거나, 또는 비활성 분위기를 이용하여 망간의 산화수를 낮추어 주거나 산화를 차단하는 방법을 사용하였다. 또는 γ - MnOOH 를 전구체로 이용하여 LiOH 와 반응시키거나, LiOH 용액에서 γ - MnOOH 의 이온 교환 반응을 이용하여 LiMnO_2 를 제조하기도 하였다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 망간 이온의 산화를 방지할 수 있는 리튬 이차 전지용 망간계 양극 활물질의 제조 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 전기화학적 특성이 우수한 리튬 이차 전지용 망간계 양극 활물질의 제조 방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상술한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 리튬염과 망간염을 혼합하고; 상기 혼합물을 일산화탄소를 포함하는 환원성 가스 하에서 열처리하는 단계를 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같다.

본 발명은 환경 친화성이 우수하고 비교적 가격이 저렴하여 후후 리튬 이차 전지 대형 전지 분야의 양극 활물질로 사용 가능성이 유망한 망간계 양극 활물질의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명의 제조 방법은 망간계 양극 활물질 중 제조 과정에서 산화되기 쉬운 LiMnO_2 의 산화를 방지하기 위하여, 일산화탄소 기체(CO 가스)를 포함하는 환원성 분위기(reducing atmosphere)를 이용하는 방법이다. 이 제조 방법은 LiMnO_2 의 산화를 방지할 수 있으므로, LiMnO_2 가 그 구조를 잘 유지할 수 있고 따라서 높은 수율로 LiMnO_2 를 제조할 수 있다.

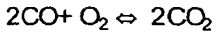
또한, 본 발명의 제조 방법은 LiMnO_2 의 단일상에 다른 상이 혼합되어 있는 경우 그 전기화학적 특성이 다양하게 변화될 수 있다는 사실에 근거하여, 제조 과정에서 열처리 온도나 반응물의 반응비로 최종 생성물의 조성을 조절할 수 있는 방법이다.

본 발명의 제조 방법은 먼저, 고체상 물질들간의 고상 반응을 그 일단계로 한다. 즉, 고체상의 리튬염과 망간염을 혼합한다. 상기 리튬염과 망간염의 혼합 비율은 중량비로 1.3 내지 2.3 : 2.0이며, 리튬염의 양이 이보다 적거나 큰 경우에는 LiMnO_2 이외에 Li/Mn/O 의 부 상(minor phase)이 생성되는 문제점이 있다.

상기 리튬염으로는 리튬 하이드록사이드, 리튬 나이트레이트 또는 리튬 아세테이트를 사용할 수 있다. 리튬 하이드록사이드는 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 고온의 진공 오븐에서 탈수시켜 제조한다. 상기 망간염으로는 망간 아세테이트 또는 망간 디옥사이드를 사용할 수 있다. 망간 디옥사이드로는 γ - MnO_2 를 사용할 수 있으며, 전기적인 증착법으로 제조되는 전기화학적 망간 디옥사이드(EMD) 또는 화학적 산화환원 반응으로 제조되는 화학적인 망간 디옥사이드(CMD)를 사용할 수 있다. 이 중에서, 표면적이 작고, 입자의 크기가 큰 화학적인 망간 디옥사이드가 고온 수명이 우수하므로 바람직하다.

상기 혼합물을 충분히 섞은 뒤 환원성 분위기 하에서 열처리하여 결정성 분말을 얻는다. 상기 환원성 분위기는 비활성 가스로 희석된 일산화탄소 가스를 사용하여 형성하는 것이 바람직하다. 환원성 분위기로 수소 가스를 사용하는 경우에는 환원성이 너무 강하여, 망간을 2가 이온까지 환원시키므로, 목적 생성물인 LiMnO_2 를 생성할 수 없다. 일산화탄소 가스의 농도는 비활성 가스 대비 10ppm 내지 10%인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 90 내지 300ppm인 것이다.

상기 열처리 과정에서 일산화탄소는 주위의 산소와 반응하여 산화되며, 그 평형식은 다음과 같다.



이 반응으로 시료와 주변의 산소를 제거해주어 반응 금속에 환원성 분위기를 제공해주게 되는 것이다.

상기 열처리는 600 내지 900°C에서 3 내지 48시간 동안 실시한다. 열처리 온도가 600°C 미만이거나, 900°C를 초과하는 경우에는 부 상(minor phase) 또는 혼합 상(mixed phase)의 물질이 생기는 문제점이 있다. 또한, 상기 열처리를 3시간 미만으로 실시하거나, 48시간을 초과하여 실시할 경우에는 부 상(minor phase) 또는 혼합 상(mixed phase)의 물질이 생기는 문제점이 있다.

상기 비활성 가스로는 일반적으로 사용되는 질소 또는 아르곤 가스를 사용할 수 있다.

이 방법으로 제조된 양극 활물질은 섬유탄 또는 구형의 미립자가 뭉쳐진 형태를 갖으며, LiMnO_2 의 양극 활물질이다.

이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기한 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

(실시예 1)





$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 진공 오븐에서 탈수시켜 얻은 LiOH 와 $\gamma - \text{Mn}_2\text{O}_3$ 의 물비를 1.5대 2로 하여 막자 사발에 넣고 충분히 혼합하였다. 얻어진 혼합물을 800°C에서 5시간 동안 열처리하여 결정성 LiMnO_2 활물질 분말을 얻었다. 열처리는 질소로 희석된 45ppm 농도의 일산화탄소를 오븐에 흘려주면서 실시하였다.

(비교예 1)

열처리를 건조 공기를 오븐에 흘려주면서 실시한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다. 이때, 건조 공기는 질소 78 부피%, 산소 21 부피% 및 아르곤 등의 기타 성분 1 부피%로 구성되어 있는 산화성 기체를 사용하였다.

(비교예 2)

열처리를 아르곤으로 희석된 4% 농도의 수소를 오븐에 흘려주면서 실시한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.




상기 실시예 1 및 비교예 1 내지 2의 방법으로 제조된 양극 활물질의 X-선 회절 패턴을 측정하여 그 결과를 도 1에 나타내었다. 도 1에서, 는 LiMnO_2 , 는 LiMn_2O_4 , 는 $\gamma - \text{Mn}_2\text{O}_3$, 는 MnO , c는 Li_2O 를 나타낸다. 도 1에 나타낸 것과 같이, 공기를 흘리면서 열처리한 비교예 1의 활물질은 Mn의 비율이 Li보다 많은 조건에서 생성되는 LiMn_2O_4 가 주생성물로 얻어졌고, Mn^{4+} 를 가지는 Li_2MnO_3 가 부가 생성물로 얻어졌다. 이 결과에 따라 건조 공기의 산화성 분위기에서는 Mn^{3+} 와 Mn^{4+} 가 혼합된 형태의 복합 금속 산화물이 얻어짐을 알 수 있다.

이에 반하여, 일산화탄소 기체를 이용한 실시예 1의 경우에는 더 환원된 형태인 Mn^{3+} 를 갖는 LiMnO_2 가 주생성물로 얻어졌고, 부생성물로 LiMn_2O_4 , $\gamma - \text{Mn}_2\text{O}_3$ 가 얻어졌다.

또한, 열처리 분위기를 일산화탄소 기체를 이용하여 환원성 분위기를 조성하면 망간 이온을 환원시켜 LiMnO_2 를 제조할 수 있다는 결과에 따라, 비교예 2에서는 더 강한 환원성을 가지는 수소 기체를 이용하여 시료를 열처리하였다. 이 경우에는 도 1에 나타난 것과 같이, 리튬과 망간으로 된 복합 금속 산화물을 생성하지 못하고, MnO 가 주생성물로 얻어지고 Li_2O 등이 부가 생성물로 얻어졌다. 이러한 결과는 수소 기체의 환원성 분위기가 너무 강하여 망간을 2가 이온으로 환원시키기 때문에 LiMnO_2 가 합성되지 못한다에 따른 것으로 보인다. 이 경우 남은 리튬은 산화물 형태로 남아 있게 된다. 결과적으로 환원성 분위기를 주는 기체라도 수소 기체로는 LiMnO_2 를 합성이 불가능한 반면에, 일산화탄소 기체로는 합성할 수 있음을 알 수 있다.

(실시예 2)

열처리를 질소로 희석된 90ppm 농도의 일산화탄소를 오븐에 흘려주면서 실시한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

일산화탄소의 농도를 변경하면서 실시한 실시예 1 및 실시예 2의 활물질의 XRD 패턴을 도 2에 나타내었다. 도 2에서,  는 LiMnO_2 ,  는 LiMn_2O_4 ,  는 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{O}_4$ 를 나타낸다. 도 2에 나타난 것과 같이, 일산화탄소의 분율을 45ppm에서 두 배인 90ppm으로 높여서 열처리한 결과 LiMnO_2 가 더 잘 발달되는 것을 확인할 수 있었다. LiMnO_2 의 발달과 함께 LiMn_2O_4 , γ - Mn_2O_3 는 감소하는 것을 확인하였다.

(실시예 3)




$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 진공 오븐에서 탈수시켜 얻은 LiOH 와 γ - MnO_2 (전기화학적 망간 디옥사이드, Aldrich Co.)의 물비를 2.1 대 2로 하여 막자 사발에 넣고 충분히 혼합하였다. 이 혼합물을 일산화탄소(90ppm, 질소로 희석된)를 흘려주면서 600°C에서 열처리하여 결정성 LiMnO_2 활물질 분말을 제조하였다.

(실시예 4)

열처리를 700°C에서 실시한 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일하게 실시하였다.

(실시예 5)

열처리를 800°C에서 실시한 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일하게 실시하였다.

열처리 온도를 변경하면서 실시한 상기 실시예 3 내지 5의 방법으로 제조된 활물질의 X선 회절 패턴을 도 3에 나타내었다. 도 3에서  는 LiMnO_2 ,  는 γ - Mn_2O_3 ,  는 Li_2MnO_3 를 나타낸다. 도 3에 나타난 것과 같이, 600°C에서 열처리한 실시예 3의 경우에는 Li_2MnO_3 가 주생성물로 얻어졌고, γ - Mn_2O_3 , LiMnO_2 가 부가생성물로 생성되었다. 이와 같이 열처리를 600°C에서 실시하면, LiMnO_2 가 형성되기 시작함을 알 수 있다. 또한, 실시예 4 및 5에서와 같이 열처리 온도가 올라갈수록 낮은 온도에서 생성되었던 Li_2MnO_3 상이 LiMnO_2 상으로 바뀌면서 나머지 상 역시 작아지는 것으로 나타났다. 즉, 환원성 분위기의 열처리 과정에서 LiOH 와 MnO_2 가 반응으로 먼저 Mn^{4+} 를 가지는 Li_2MnO_3 가 생성되었다가 온도가 증가하면 Mn^{3+} 를 가지는 LiMnO_2 가 생성되는 것으로 나타났다.

(실시예 6)





LiOH 와 γ - MnO_2 (전기화학적 망간 디옥사이드, Aldrich Co.)의 물비를 1.7 대 2.0으로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일하게 실시하였다.

(실시예 7)

LiOH와 γ - MnO_2 (전기화학적 망간 디옥사이드, Aldrich Co.) 의 물비를 2.0 대 2.0으로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일하게 실시하였다.

(실시예 8)

LiOH와 γ - MnO_2 (전기화학적 망간 디옥사이드, Aldrich Co.) 의 물비를 2.2 대 2.0으로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일하게 실시하였다.

상기 실시예 2 및 실시예 6 내지 8의 방법으로 제조된 양극 활물질의 X선 회절 패턴을 측정하여 그 결과를 도 4에 나타내었다. 도 4에서,  는 $LiMnO_2$,  는 Li_2MnO_3 ,  는 $LiMn_2O_4$,  는 γ - Mn_2O_3 를 나타낸다. 도 4에 나타낸 것과 같이, 모두 $LiMnO_2$ 가 주생성물로 얻어졌고, LiOH의 물비가 증가함에 따라 부가 생성물인 $LiMn_2O_4$ 상이 Li_2MnO_3 상으로 발달하는 것으로 나타났다. 그리고 리튬과 충분히 혼합되지 못한 망간이 γ - Mn_2O_3 를 형성하는 것으로 보인다.

아울러, 실시예 2 및 6의 활물질과 종래 사용되던 Nikki사의 $LiMn_2O_4$ 의 SEM 사진을 도 5a- 5b, 도 6a- 6b 및 도 7a- 7b에 각각 나타내었다. 도 5a 및 도 5b는 실시예 2의 활물질을 각각 2000배 및 5000배로 확대하여 나타낸 SEM 사진이고, 도 6a 및 6b는 실시예 6의 활물질을 각각 2000배 및 5000배로 확대하여 나타낸 SEM 사진이다. 도 7a 및 도 7b는 Nikki사의 $LiMn_2O_4$ 활물질을 각각 300배 및 10000배 확대하여 나타낸 SEM 사진이다. 도 5a에 나타낸 것과 같이, 실시예 2의 활물질은 섬유형을 나타내며, 도 6a에 나타낸 것과 같이, 실시예 6의 활물질은 미세한 구형에 가까운 형상을 갖는다. 또한, 도 7a에 나타낸 것과 같이, 종래 사용되던 Nikki사의 $LiMn_2O_4$ 도 구형에 가까운 형상을 갖는 것으로 보여지므로, 도 6a와 유사한 구조를 갖는 것으로도 생각할 수 있으나, 이를 더욱 확대한 도 6b 및 도 7b를 보면, 실시예 6의 활물질은 $1\mu m$ 이하의 미립자가 뭉쳐져 있는 반면에, Nikki사의 $LiMn_2O_4$ 는 약 $2\mu m$ 의 단일 입자로 형성되어 있음을 알 수 있다.

(비교예 3)

LiOH와 γ - MnO_2 (전기화학적 망간 디옥사이드, Aldrich Co.) 의 물비를 1.7 대 2로 변경한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일하게 실시하였다.

또한, 본 발명의 활물질의 충방전 특성을 알아보기 위하여, 상기 실시예 6과 비교예 1 및 비교예 3의 방법으로 제조된 활물질을 이용하여 리튬 이차 전지를 제조하였다. 실시예 6, 비교예 1 및 비교예 3의 방법으로 제조된 양극 활물질을 카본 블랙 도전제, 폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더와 함께 N- 메틸피롤리돈 용매에 첨가하여 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 알루미늄 포일에 캐스팅하여 양극을 제조하였다. 이 양극과 대극으로 금속 리튬을 사용하여 리튬 이차 반쪽 전지를 제조하였다. 이때, 전해액으로는 1M $LiPF_6$ 가 용해된 에틸렌 카보네이트와 디메틸 카보네이트의 혼합물을 사용하였다.

제조된 전지의 충방전 특성을 측정한 결과를 도 8 및 도 9에 각각 나타내었다. 도 8에 나타낸 것과 같이, 실시예 6 및 비교예 1의 전지의 충방전 특성은 유사한 것을 알 수 있다. 또한, 도 9에 나타낸 것과 같이, 실시예 6의 활물질을 이용한 전지는 충방전 용량 및 전위가 비교예 3보다 우수함을 알 수 있다.

발명의 효과

상술한 바와 같이, 본 발명의 양극 활물질을 제조하는 방법은 일산화탄소 환원성 분위기를 이용하여, $LiMnO_2$ 를 제조하는 과정에서, Mn이 4가로 쉽게 산화됨에 따라 그 구조를 유지하지 못하는 문제점을 해결할 수 있다. 또한, 합성 과정에서 여러 가지 조건을 조절하여 다양한 혼합상을 갖는 $LiMnO_2$ 를 얻을 수 있는 합성법으로, 그 혼합상이 가지는 다양한 전기화학적 특성을 고찰할 수 있는 방법이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

리튬염과 망간염을 혼합하고;

상기 혼합물을 환원성 가스 하에서 열처리하는

단계를 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 열처리 단계는 600 내지 900°C에서 3 내지 48시간 동안 실시하는 것인 제조 방법.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 상기 환원성 가스는 CO 가스인 제조 방법.

청구항 4.

제 1 항에 있어서, 상기 환원성 가스는 CO 가스와 비활성 가스의 혼합 가스이며, CO 가스의 농도는 비활성 가스 대비 10ppm 내지 10%인 제조 방법.

청구항 5.

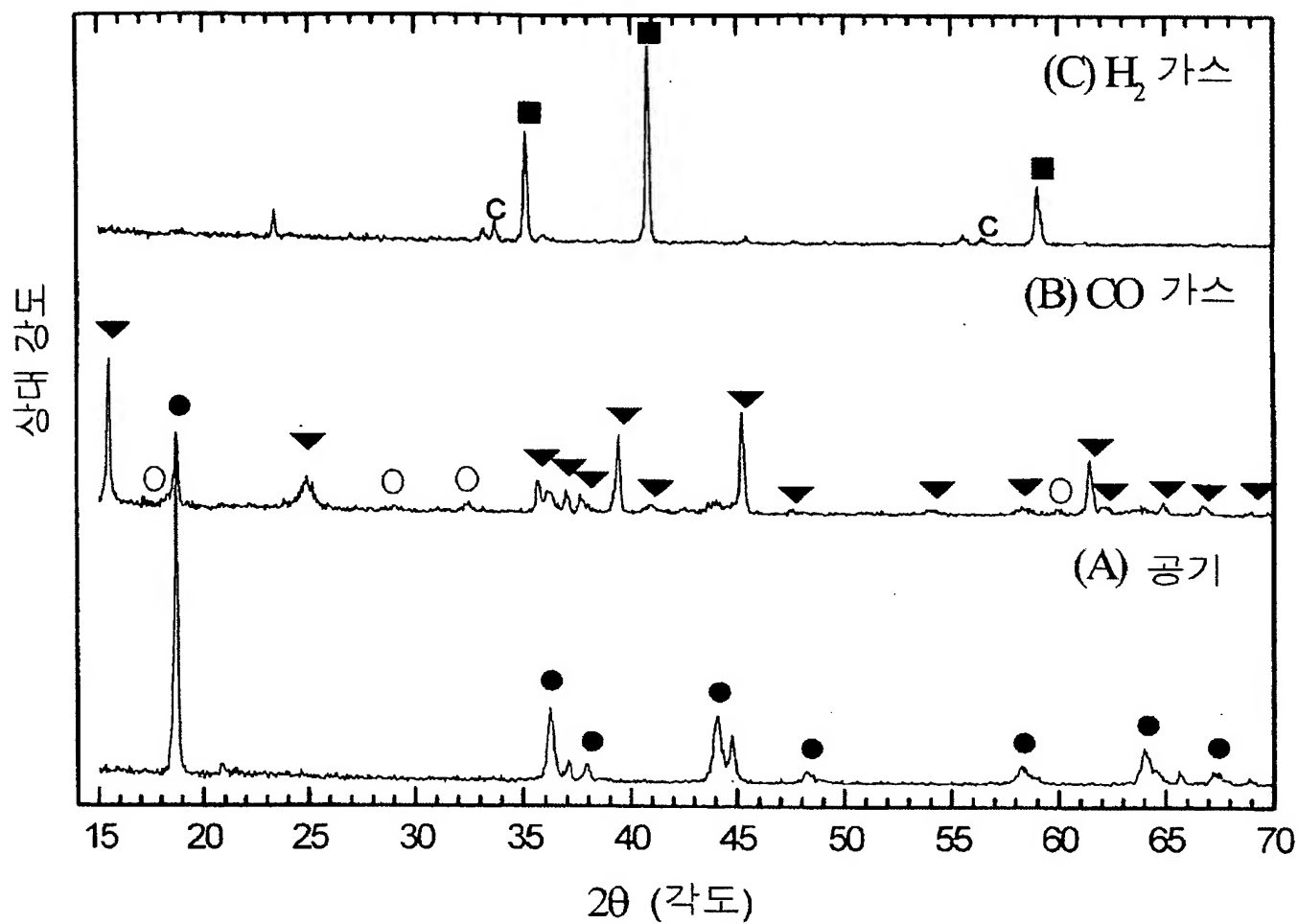
제 1 항에 있어서, 상기 리튬염과 망간염의 혼합물에서, 리튬: 망간 비율은 1.3 내지 2.3 : 2.0인 제조 방법.

청구항 6.

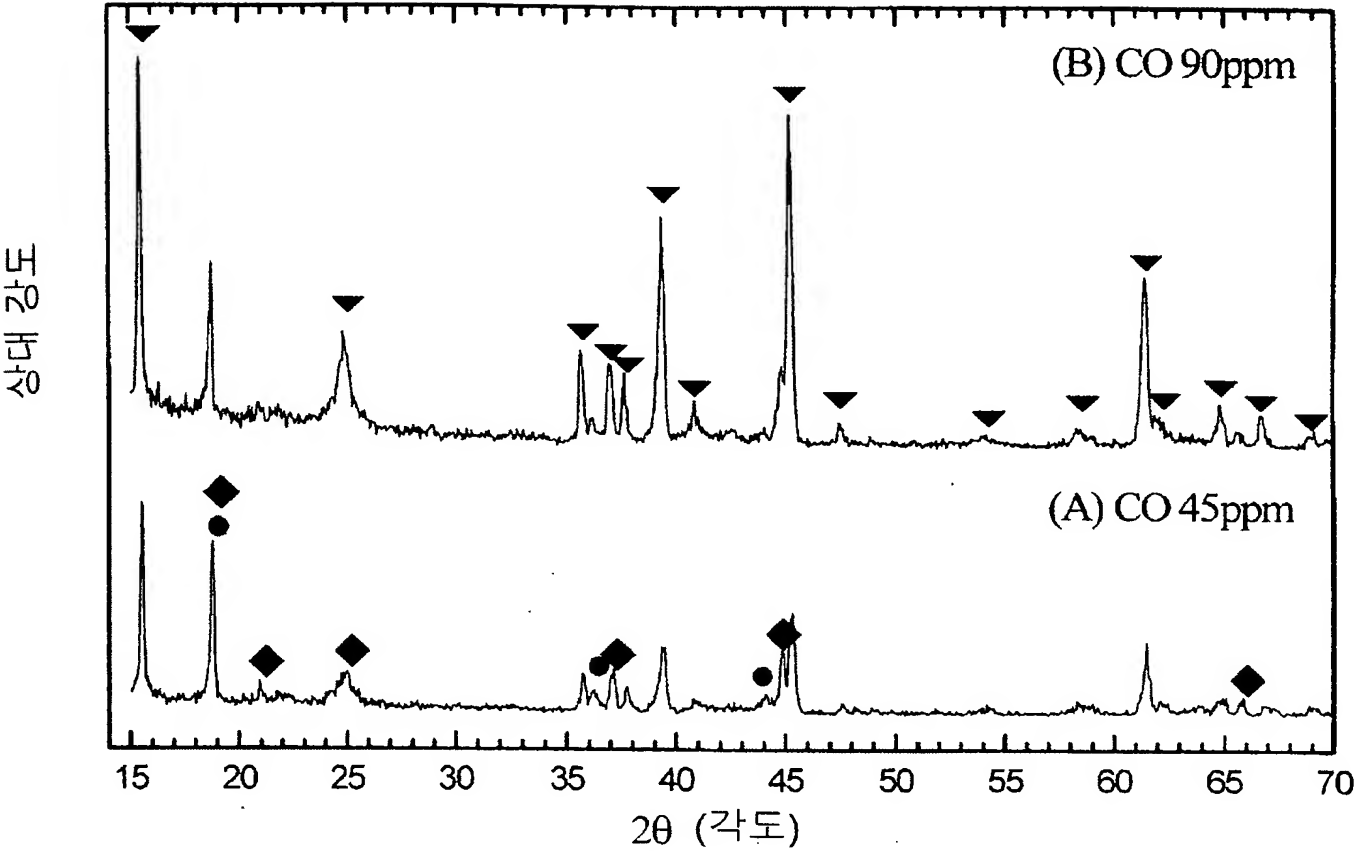
제 1 항에 있어서, 상기 양극 활물질은 LiMnO_2 인 제조 방법.

도면

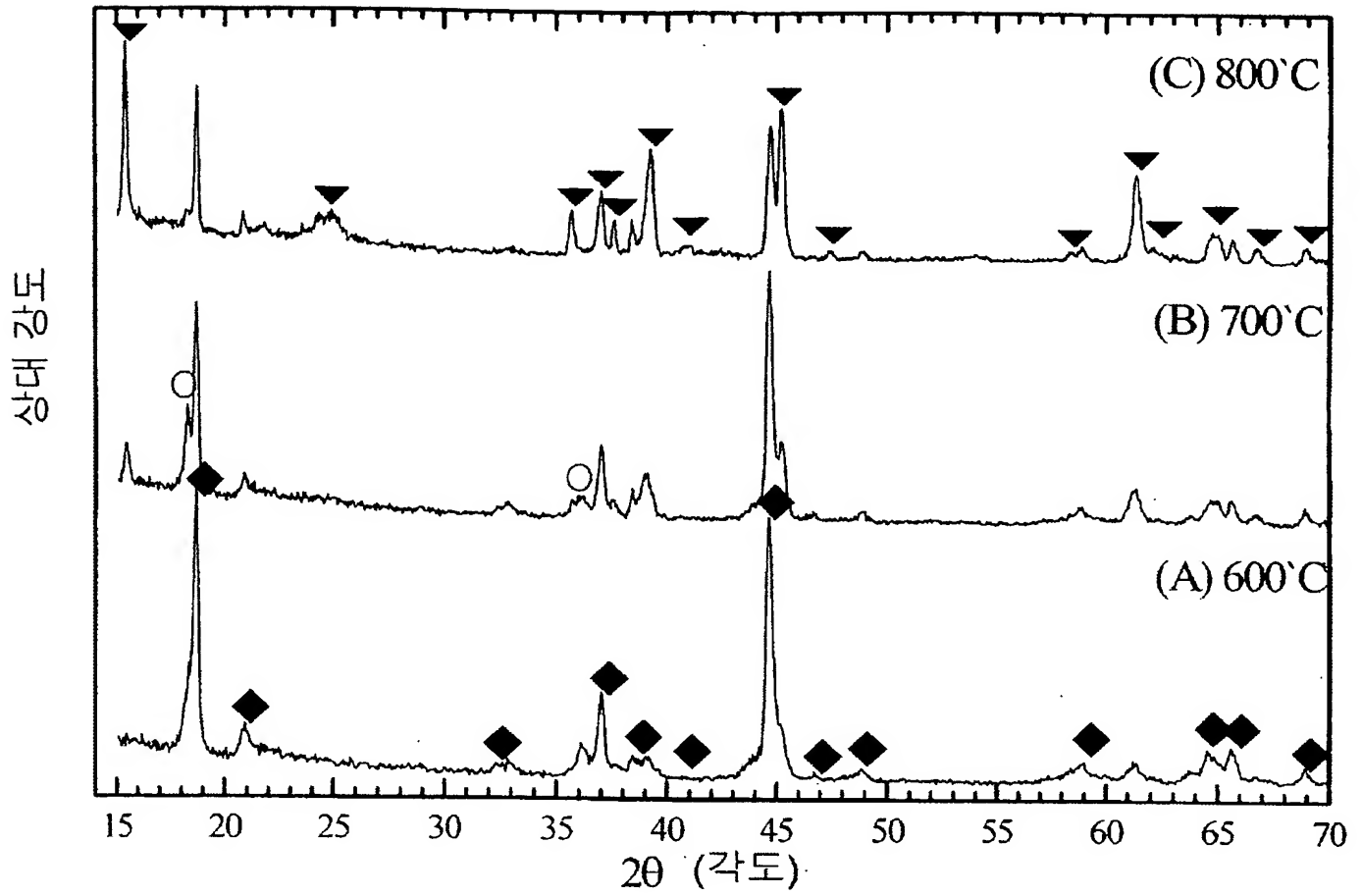
도면 1



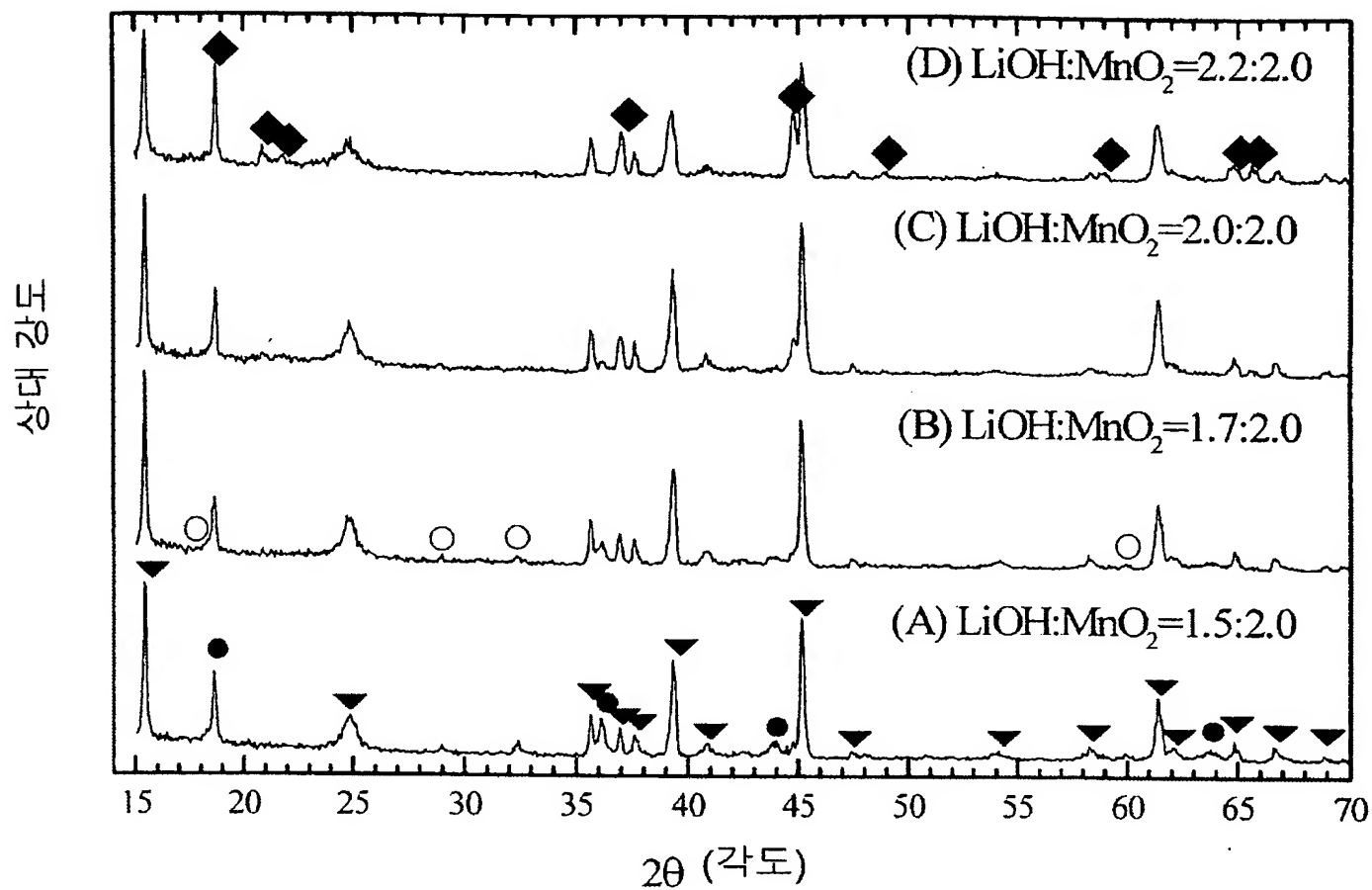
도면 2



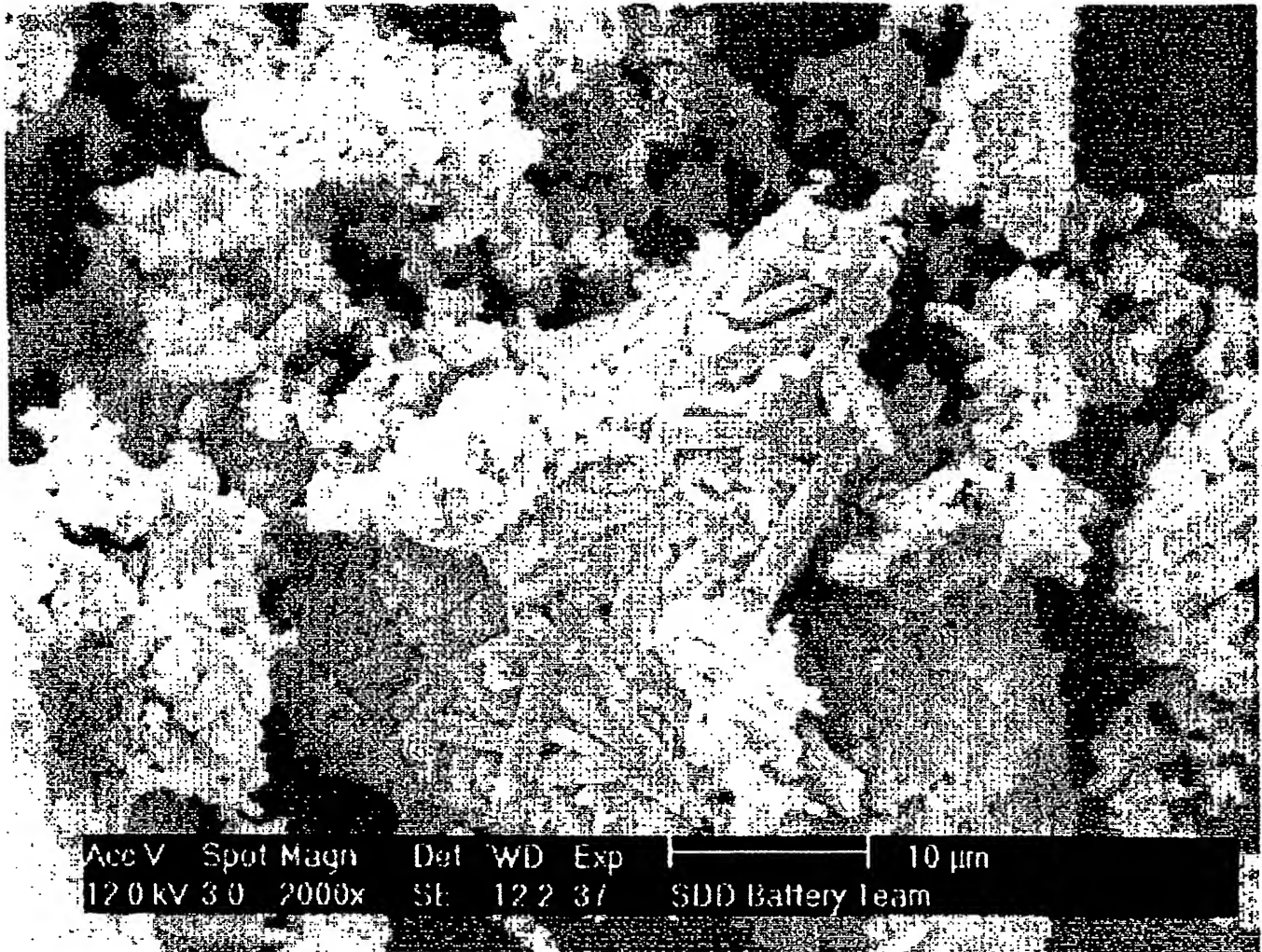
도면 3



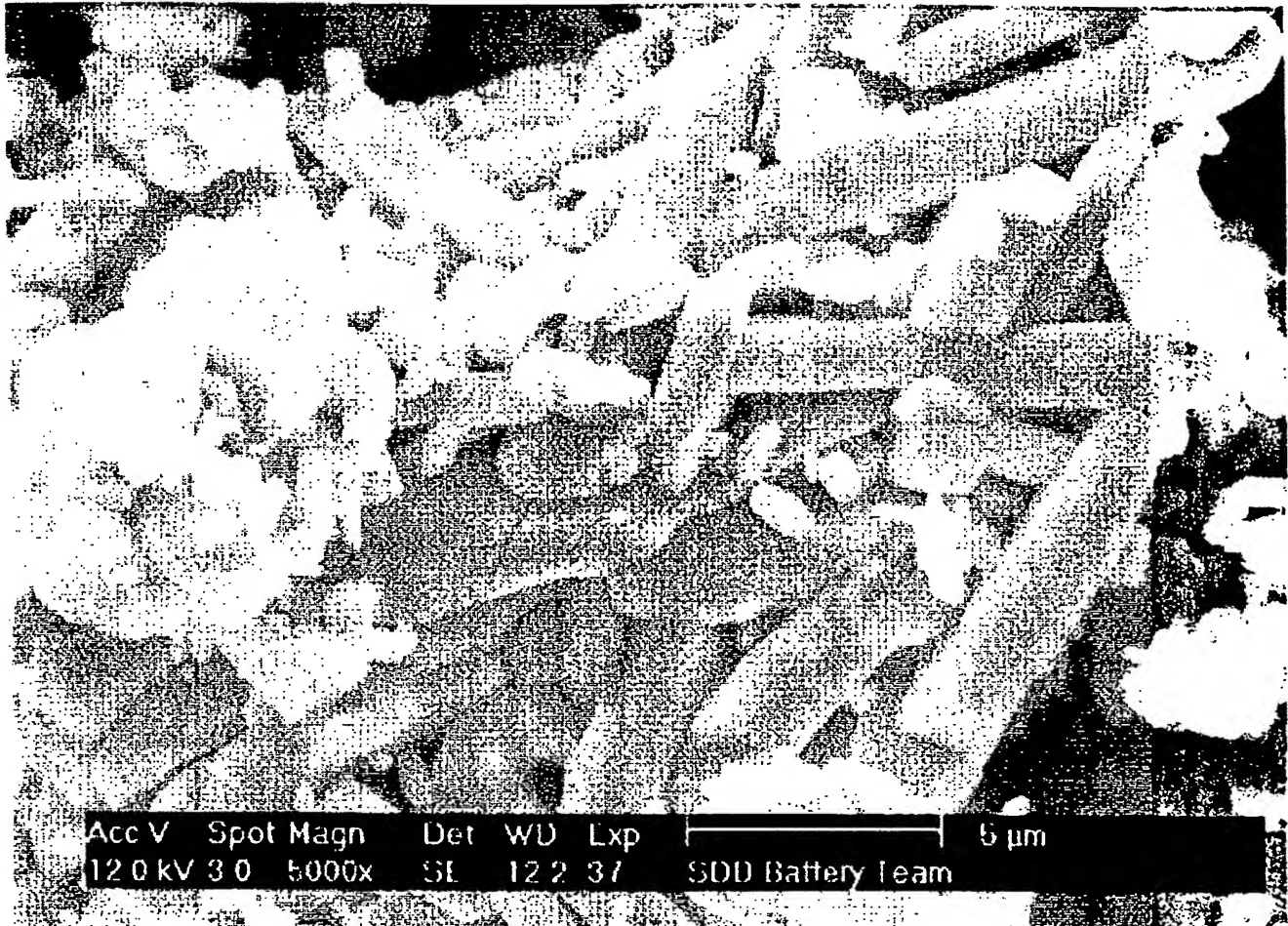
도면 4



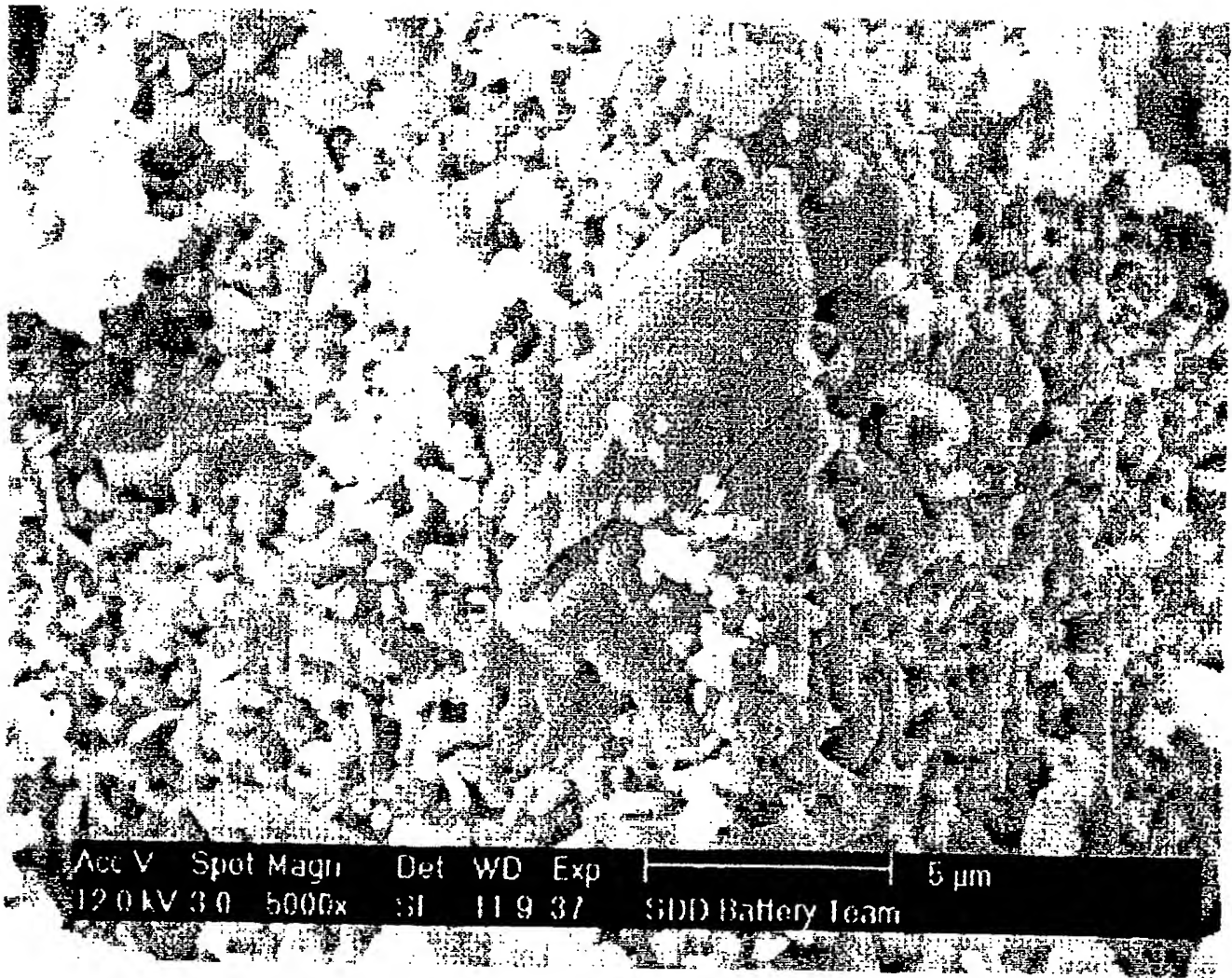
도면 5a



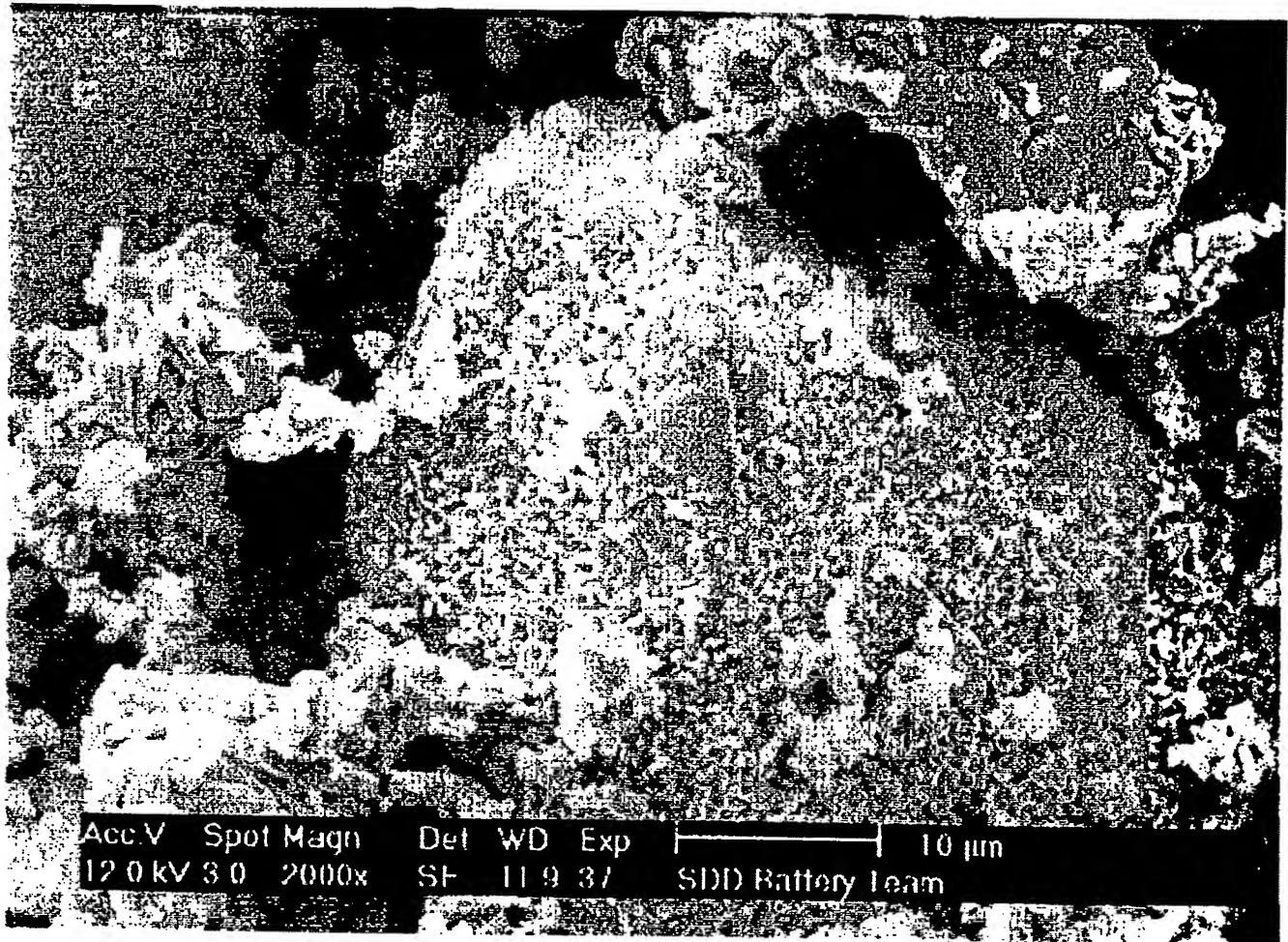
도면 5b



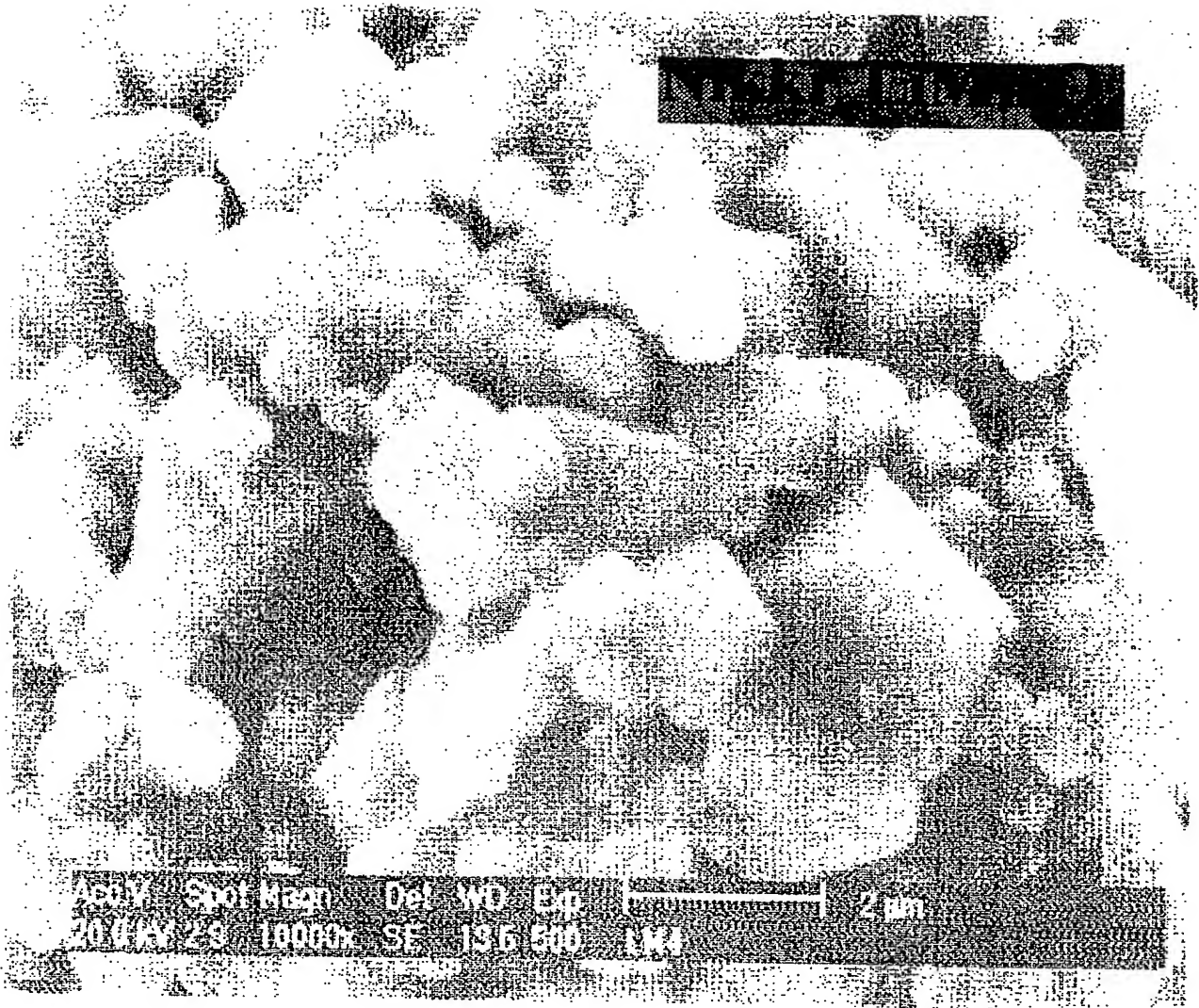
도면 6a



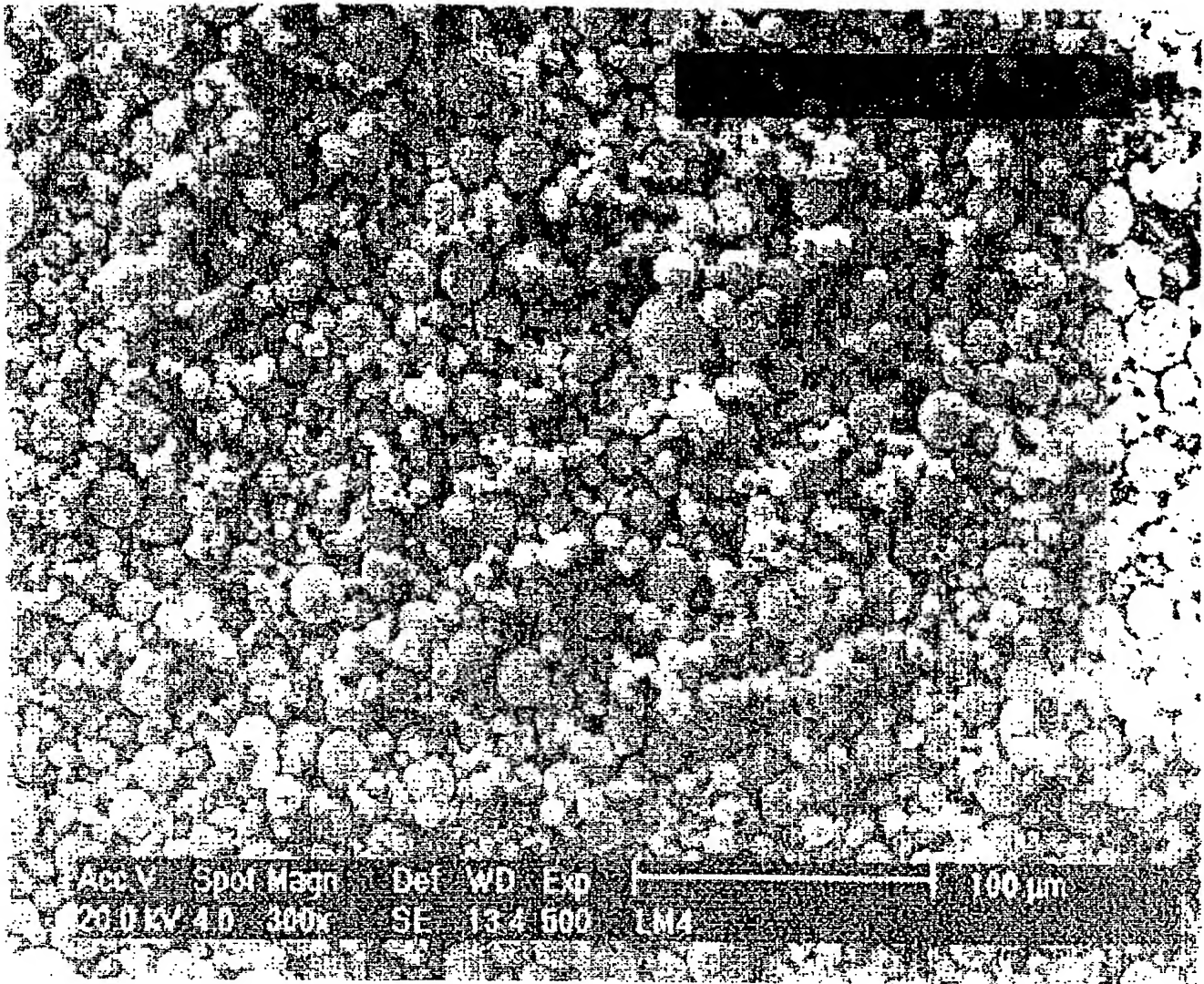
도면 6b



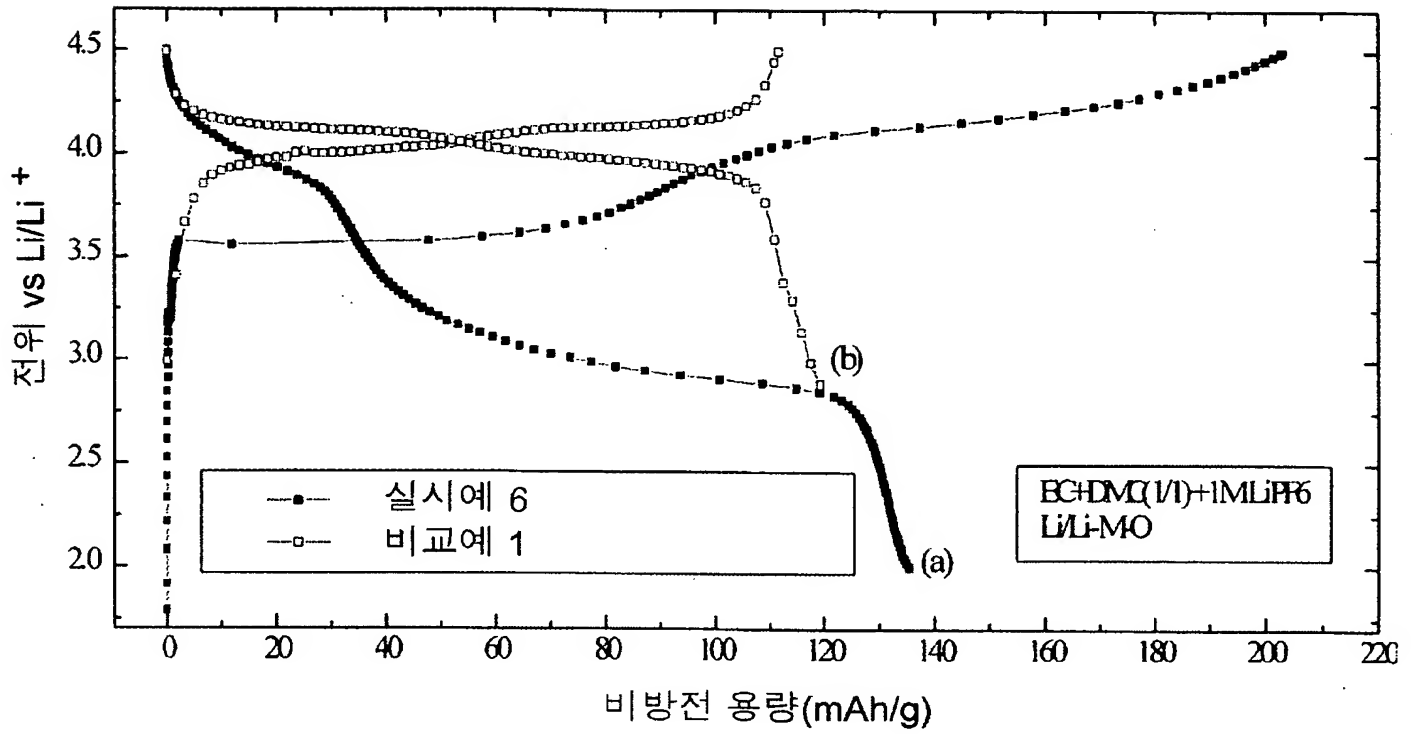
도면 7a



도면 7b



도면 8



도면 9

